Studien

über

Acetondicarbonsäure

(Synthese der Hydrochinontetracarbonsäure
und der Orcintricarbonsäure.)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ludwig Wolman

aus Frankenthal.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. Gœller, Magdalenengasse 20.
1898.

Angenommen von der Facultät am 1. Juli 1898.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Freiherrn H. v. Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Freiherrn H. v. Pechmann, meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zuteil werden lassen.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt

Seite

Einleitung 9
Theoretischer Teil 13
Hydrochinontetracarbonsäure 13
Orcintricarbonsäure 15
Experimenteller Teil 22
I. Hydrochinontetracarbonsäureester 22
1. Aus Dinatriumacetondicarbonsäureester . . . 22
2. Aus Dikaliumacetondicarbonsäureester 23
3. Aus Monokaliumacetondicarbonsäureester . . 23
4. Eigenschaften des Hydrochinontetracarbonsäureesters und Derivate desselben 24
5. Einwirkung vonJod auf alkylierte Acetondicarbonsäureester 27
II. Orcintricarbonsäureester 28
1. Bildung und Darstellung des Orcintricarbonsäureesters aus Acetondicarbonsäureester mit Chlorwasserstoff 31
2. Darstelluug aus Acetondicarbonsäureester mit Natrium 32
3. Dioxyphenylessigdicarbonestersäure 34
4. Dioxyphenylessigdicarbonsäure oder Orcintricarbonsäure 36
5. Dioxyphenylessigsäure 37
6. Monamid des Orcintricarbonsäureesters . . . 39
7. Dioxyphenylacetamiddicarbonestersäure . . . 40
8. Dioxyphenylessigsäure aus dem Monamid des Orcintricarbonsäureesters 41
9. Dioxyphenylmethylacetamiddicarbonsäureester. 45
10. Amidestersäure des Dioxyphenylmethylacetamiddicarbonsäureesters 43
11. Dioxyphenylessigsäure aus Dioxyphenylmethylacetamiddicarbonsäureester 44
12. Einwirkung von Dimethylamin auf Orcintricarbonsäureester 47
13. Einwirkung von Anilin auf Orcintricarbonsäureester 48

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0209

Einleitung

Unter den zahlreichen Acetessigestersynthesen nehmen diejenigen das grösste Interesse in Anspruch, welche zu Benzol- oder Hydrobenzolderivaten führen, weil dadurch die aliphatischen mit den aromatischen Verbindungen genetisch verknüpft werden.

Da die Zahl dieser Uebergänge nicht besonders gross ist, so muss jede neue hierher gehörige Reaktion als eine willkommene Erweiterung unserer Kenntnisse begrüsst werden.

In den folgenden Zeilen sollen nun zwei neue Reaktionen behandelt werden, die ebenfalls von einem Acetessigesterderivat zu Benzolderivaten führen.

Die *Erste* ist das Analogon der Diacetbernsteinsäureestersynthese aus Acetessigester, welch letzterer bekanntlich nach folgender Gleichung mit Jod reagiert:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO - CH\,Na - COO\,C_2H_5 \\ CH_3 - CO - CH\,Na - COO\,C_2H_5 \end{matrix} + J_2$$

$$= \begin{matrix} CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5 \end{matrix} + 2\,Na\,J.$$

Aehnlich reagieren auch die beiden Natriummalonsäureester, welche mit Jod Aethan — bezw. Aethylentetracarbonsäureester liefern:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - COO\,CH\,Na - COO\,C_2H_5 \\ C_2H_5 - COO\,CH\,Na - COO\,C_2H_5 \end{array} + J_2$$

$$= \begin{array}{l} C_2H_5 - COO - CH - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5 - COO - CH - COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,Na\,J,$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\,COO - Na - C - Na - COO\,C_2H_5 \\ C_2H_5\,COO\,Na - C - Na - COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,J_2$$

$$= \begin{array}{l} C_2H_5\,COO - C - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_2H_5\,COO - C - COO\,C_2H_5 \end{array} + 4\,Na\,J.$$

Infolge seiner nahen Verwandschaft mit dem Acetessigester war a priori zu erwarten, dass auch der *Acetondicarbonsäureester* geeignet sei, eine derartige Kondensation einzugehen.

Man sollte in analoger Weise vom Mononatriumacetondicarbonsäureester durch Kondensation mittelst Jod zu einem Analogon des Diacetylbernsteinsäureesters und von dem Dinatriumacetondicarbonsäureester zu ringförmigen Kondensationsprodukten gelangen.

Es zeigte sich, dass in beiden Fällen *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester* entsteht. Dieser Ester tritt jedoch nur intermediär auf, indem er durch Jod gleich weiter oxydiert wird zu *Dioxypyromellithsäureester* oder *Hydrochincontetracarbonsäureester*, der bisher auf umständlichem Wege aus Durol, bezüglich *Diamidopyromellithsäureester* von Nef[1]) dargestellt worden ist.

Der *zweite* Uebergang in die Benzolreihe ist im Prinzip nicht neu. Er führt, nur mit anderen Mitteln, von der Acetondicarbonsäure zur *Orcintricarbonsäure*.

[1]) Annalen der Chem. 237, 31.

Baeyer[1]) hat gefunden, dass aus Natriummalonsäureester beim Erhitzen der *Phloroglucintricarbonsäureester* gebildet wird.

Auf ähnliche Weise lassen sich nach H. Cornelius und H. v. Pechmann[2]) zwei Moleküle Acetondicarbonsäureester mittelst Natrium durch Erhitzen auf 145° zu *Dioxyphenylessigdicarbonsäureester*, einem Derivat des *Orcins* kondensieren. Derselbe Dioxphenylessigdicarbonsäureester, kürzer *Orcintricarbonsäureester* zu nennen, entsteht aber auch, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, durch längeres Stehenlassen einer alkoholischen, mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung der Acetondicarbonsäure oder des Acetondicarbonsäureesters.

Die Identität des auf diesem Wege erhaltenen Körpers mit dem von Cornelius und v. Pechmann[3]) mittelst Natrium dargestellten wurde durch eine genaue Vergleichung der beiden Verbindungen bewiesen.

Es wurden von mir ferner eine Anzahl neuer Derivate der Orcintricarbonsäure dargestellt.

---

[1]) Berichte 18, 3457.

[2]) Berichte 19, 1448.

[3]) loc. cit..

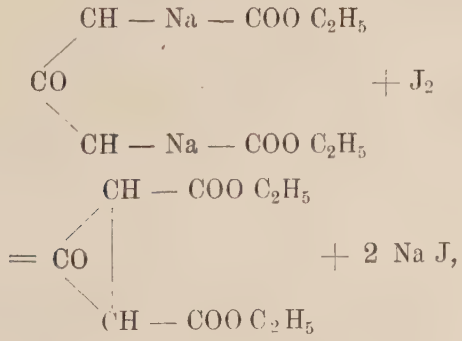
Theoretischer Teil

I.

Hydrochinontetracarbonsäureester.

Der Hauptgegenstand der Untersuchung war das Verhalten des *Dinatriumacetondicarbonsäureesters* gegen Jod.

Nachdem von Harrow[1]) aus *Natracetessigester* mittelst Jod der *Diacetbernsteinsäureester* dargestellt wurde, war zu erwarten, dass Dinatriumacetondicarbonsäureester durch Behandlung mit Jod eine analoge Veränderung erfahre. Die Reaktion konnte entweder zu einem *Trimethylenring:*



[1]) Annalen d. Chem. 201, 144.

oder zu einem *Hexamethylenring:*

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 - CH - Na - CO - CH\,Na\,COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 - CH - Na - CO - CH\,Na\,COOC_2H_5 \end{array} + 2J_2 =$$

$$\begin{array}{l} COO\,C_2H_5 - CH - CO - CH - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ COO\,C_2H_5 - CH - CO - CH - COO\,C_2H_5 \end{array} + 4\,Na\,J$$

führen. Der Versuch ergab, dass der Prozess nach der zweiten Gleichung verläuft. Der erwartete *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester* [1]) tritt aber nur intermediär auf und wird durch das Jod unmittelbar *zu Hydrochinontetracarbonsäureester* oder *Dioxypyromellithsäureester,*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5 - OOC - C - C = C - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ C_2H_5 - OOC - C - C = C - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

oxydiert, welcher das Endprodukt der Reaktion bildet.

In der That wird, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte, p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester in alkalischer Lösung durch Jod glatt in Hydrochinontetracarbonsäureester übergeführt.

Der erhaltene Körper giebt bei der Verseifung mit Kalilauge in der Wärme *Hydrochinontetracarbonsäure* mit den von Nef angegebenen charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen.

Bei der Oxydation des Esters mittelst Salpetersäure wurde *Chinontetracarbonsäureester* erhalten; bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester* in farblosen Nadeln, sodass die Identität des erhaltenen Produkts mit dem von Nef

[1]) Annalen d. Chem. 237, 35.

beschriebenen Hydrochinontetracarbonsäureester feststehen dürfte. Wendet man statt Di- den Mononatriumacetondicarbonsäureester oder die entsprechenden reinen Kaliumverbindungen an, so gelangt man im Wesentlichen zu demselben Ergebnis, was durch eine Wanderung des Natriumatoms in dem Mononatrium- bezw. Kaliumacetondicarbonsäureester zu erklären ist.

Dagegen verliefen Versuche, aus dem Dimethylacetondicarbonsäureester mittelst Natrium und Jod den *p-Diketotetramethylhexamethylentetracarbonsäureester* zu erhalten, resultatlos.

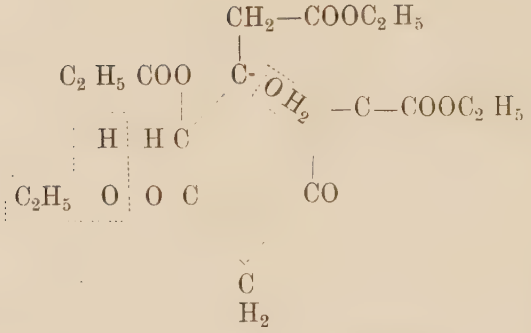
II.

Orcintricarbonsäureester.

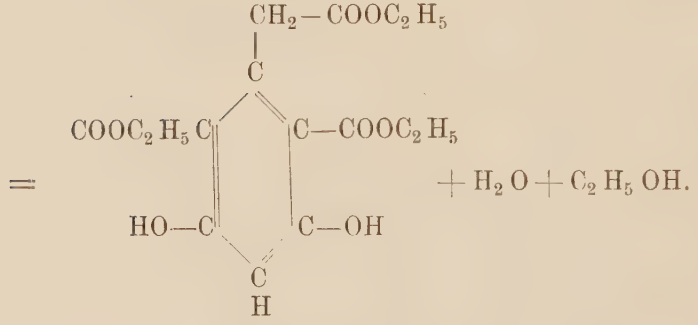
Bei dem Studium der Frage nach der Konstitution des Natracetessigesters kam Baeyer [1]) im Jahre 1885 durch Kondensation von *Natriummalonsäureester* zu dem *Phloroglucintricarbonsäureester.*

Wenig später haben Cornelius und v. Pechmann [2]) durch Erhitzen von *Mononatriumacetondicarbonsäureester* den *Dioxyphenylessigdicarbonsäureester* erhalten. Die Reaktion verläuft unter dem von Cornelius und v. Pechmann, bezüglich der Konstitution des Reaktionsproduktes gemachten Vorbehalt, unter Wasser- und Alkoholabspaltung aus zwei Molekülen Acetondicarbonsäureester nach der Gleichung:

[1]) Berichte 18, 3454.
[2]) Berichte 19, 1448.



2 Mol. Acetondicarbonsäureester



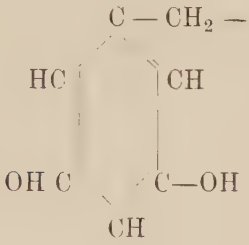
1 Mol. Dioxyphenylessigdicarbonsäureester.

Auf bequemere Weise lässt sich, wie die Untersuchung der Rückstände von der Destillation rohen Acetondicarbonsäureesters ergab, dieser Dioxyphenylessigdicarbonsäureester, der sich kürzer als *Orcintricarbonsäureester* ansprechen lässt, durch Stehenlassen einer alkoholischen, mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung von Acetondicarbonsäureester darstellen.

Man erhält denselben in gleichfalls guter Ausbeute, wenn man das beim Verestern roher *Acetondicarbonsäure* nach der Vorschrift von H. v. Pechmann[1]) mittelst Alkohol und Salzsäure erhaltene Produkt mehrere Tage stehen lässt.

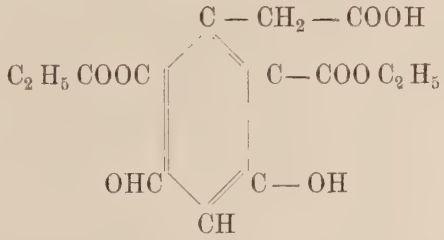
[1]) Annalen d. Chem. 261, 156.

Aus dem Dioxyphenylessigdicarbonsäureester ist bisher durch Verseifen mit Alkali und gleichzeitige Abspaltung der am Kern stehenden Karboxylgruppen die Dioxyphenylessigsäure



dargestellt worden.

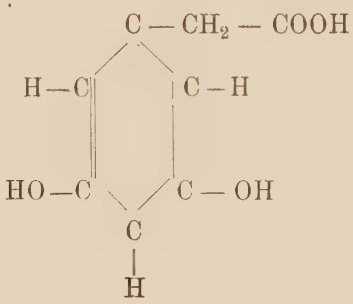
Ich habe gefunden, dass man durch Verseifen mit Alkali in der Kälte zu dem *Diester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure* gelangt, wobei *eine* Karbaethoxylgruppe verseift wird. Das Verseifungsprodukt ist wahrscheinlich nach der Formel



zusammengesetzt. Nach dem Estergesetz von Victor Meyer wird bei di-orthosubstituierten Karbonsäuren des Benzols die Esterifizierung der Karboxylgruppe durch die Orthosubstituenten erschwert. Umgekehrt lässt sich die Verseifung der einmal gebildeten Ester derartiger Säuren nur schwierig bewerkstelligen. Im Gegensatz hierzu findet sowohl die Esterbildung als die Verseifung der Ester in dem Falle ohne Schwierigkeiten statt,

wenn die Karboxyl- bezüglich Karbaethoxylgruppe einer längeren Seitenkette angehört. Da eine solche Säure mit längerer Seitenkette in der Dioxyphenylessigdicarbonsäure thatsächlich vorliegt, so muss hier die Alkoholabspaltung aus der Karbaethoxylgruppe der längeren Seitenkette eintreten.

Verseift man den Orcintricarbonsäureester dagegen im Wasserbad mit Alkali, so gelangt man wahrscheinlich zur *Dioxyphenylessigdicarbonsäure*, doch war es nicht möglich, dieselbe zu isolieren, da der fragliche Körper nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde. Das Hauptprodukt ist die durch gleichzeitige Abspaltung der am Kern befindlichen Karboxyle entstehende *Dioxyphenylessigsäure*,



welche schon von Cornelius und v. Pechmann[1]) durch Schmelzen des Orcintricarbonsäureesters mit Kali erhalten worden ist.

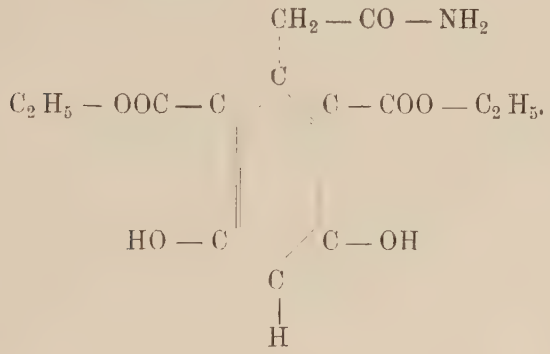
Dieselbe Säure gewinnt man auch durch Verseifen des Orcintricarbonsäureesters mittelst 50 %iger Schwefelsäure.

Der Orcintricarbonsäureester wird leicht durch *Ammoniak* und gewisse Amine angegriffen. Besonderes Interesse boten diese Produkte, da hier durch Ringschluss mittelst der Seitenketten Bildung von Pyridin-

[1]) Berichte 19, 1448.

derivaten statthaben konnte, was indess, wie die Untersuchung ergab, nicht der Fall ist.

Lässt man konzentriertes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Orcintricarbonsäureester einwirken, so erhält man nach zweitägigem Stehen durch Ausfällen mit verdünnter Säure ein prachtvoll kristallisierendes Produkt, das als das *Monamid des Orcintricarbonsäureesters* charakterisiert wurde.

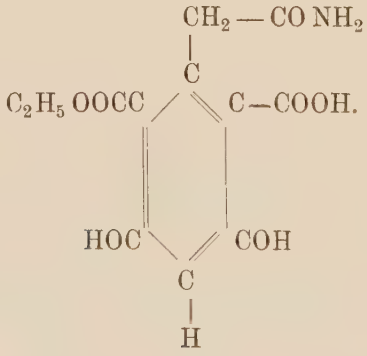


Die Frage, welche Karbaethoxylgruppe in die Säureamidgruppe übergeht, lässt sich experimentell kaum feststellen. Obige Formel gewinnt jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit durch folgende Betrachtungen: 1. Die in der längeren Seitenkette befindliche Karbaethoxylgruppe besitzt den am Kern haftenden gleichwertigen Karbaethoxylgruppen gegenüber gewissermassen eine besondere Funktion, wesshalb es a priori wahrscheinlich ist, dass, weil bei obiger Reaktion nur *eine* Karbaethoxylgruppe angegriffen wird, es jene der längeren Seitenkette sein dürfte. 2. Wie schon oben erwähnt, wird nach den Beobachtungen von V. Meyer die Esterifizierung di-orthosubstituierter Benzolkarbonsäuren durch die Orthosubstituenten erschwert, während der

Reaktion kein Hindernis im Wege steht, wenn die Esterifizierung die Karboxyle längerer Seitenketten betrifft. Zwar liegen 3. über das Verhalten des Ammoniaks gegen di-orthosubstituirte Ester keine Beobachtungen vor, doch lassen sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die oben ausgesprochenen Sätze auch auf die Bildung von Amiden übertragen. Es spricht dafür auch die Thatsache, dass nach O. Jakobsen[1]) di-orthosubstituierte Säureamide schwer verseifbar sind und dass ferner bekanntlich eben solche Nitrile nach V. Meyer[2]) nur schwierig angegriffen werden.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Orcintricarbonsäureester war nur das Monamid zu erhalten; auch beim längeren Stehen mit Ammoniak entstand weder ein Di- noch ein Triamid.

Durch Verseifung des Amids mit Alkali in der Kälte erhält man daraus die *Amidestersäure* von folgender Formel:



Dagegen wird durch längeres Kochen mit konzentriertem Alkali Ammoniak, Alkohol und Kohlensäure abgespalten und man gelangt zur Dioxyphenylessigsäure.

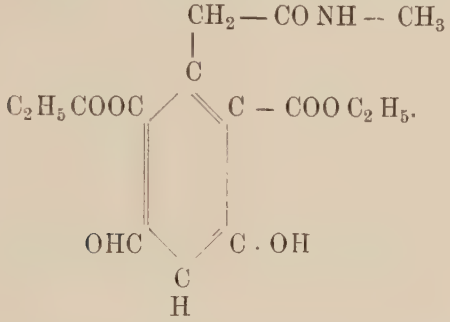
---

[1]) Berichte 22, 1219.

[2]) Berichte 28, 3199.

Dieselbe Spaltung erfolgt bei längerem Kochen mit etwa 60 %iger Schwefelsäure.

In analoger Weise gelangt man bei der Einwirkung von *Methylamin* auf Orcintricarbonsäureester zum *Methylamid des Orcintricarbonsäureesters* von der Formel:



Dieses liefert beim Verseifen mit Alkali in der Kälte die Amidsäure, die nicht weiter untersucht wurde. *Dimethylamin*, sowie *Anilin* wirken dagegen auf Orcintricarbonsäureester auch bei längerem Stehen nicht ein.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass nach Cornelius und v. Pechmann [1]) neben der in den obigen Zeilen benützten Formel der *Orcintricarbonsäure*, noch eine andere Formel welche sich von jener durch die relative Stellung der am Benzol haftenden Karboxyle unterscheidet, möglich ist. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten konnte auf Grund meiner Versuche nicht getroffen werden und die vorstehenden Ausführungen sind für beide Fälle zutreffend.

---

[1]) Berichte 18, 1448.

Experimenteller Teil

I.

Hydrochinontetracarbonsäureester.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Körpers diente reiner *Acetondicarbonsäureester*. Derselbe wurde nach der Vorschrift von H. v. Pechmann[1]) durch Erhitzen von entwässerter Citronensäure mit rauchender Schwefelsäure und Verestern der rohen, getrockneten Acetondicarbonsäure mit Alkohol und trocknem Chlorwasserstoffgas dargestellt. Der von Säure und Alkohol befreite rohe Ester wurde im Vakuum fraktioniert und der unter 50 mm Druck bei 169—174° übergehende, fast farblose Anteil aufgefangen.

Einwirkung von Jod auf Dinatriumacetondicarbonsäureester.

Zur Darstellung der Dinatriumverbindung wurden 101 gr reiner Ester (1 Mol.) mit etwa 1 Liter absolutem, über metallischem Natrium getrocknetem und destilliertem Aether verdünnt und in die gekühlte Lösung 23 gr Natrium (2 Mol.) als dünner Draht allmählich eingetragen. Nach Beendigung der Hauptreaktion

[1]) Annalen d. Chem. 261, 159.

wurden die letzten Anteile des Metalls durch Erwärmen im Wasserbad unter Rückflusskühlung in Lösung gebracht. Dieser, mit Eiswasser gekühlten, Flüssigkeit wurden mittelst Tropftrichters allmählig eine Lösung von 127 gr Jod (2 Mol.) in etwa 1 Liter absolutem Aether zugefügt, vom abgeschiedenen Jodnatrium abgesaugt und dieses mit Aether gewaschen. Die nur schwach braun gefärbte Aetherlösung wurde mit wenig Natriumthiosulfatlösung entfärbt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die gelbe, stark blau fluoreszierende Flüssigkeit hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers 34 gr eines rotbraunen Oeles, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Auf Thonteller gestrichen und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert bestand der Körper aus hellcitronengelben Nadeln von schwach blauer Fluoreszenz und dem Schmp. 133—133,5°. Die Ausbeute betrug 12—15 % des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Jod auf Dikaliumacetondicarbonsäureester.

Zur Darstellung der Dikaliumverbindung des Acetondicarbonsäureesters wurden 20 gr reiner Ester mit 11,2 gr Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung behandelt. 7,5 gr (1 Mol.) des so erhaltenen Dikaliumsalzes wurden in etwa 100 ccm absolutem Aether verteilt und unter Umschwenken eine Lösung von 6,85 gr Jod (2 Mol.) in 100 ccm absolutem Aether in kleinen Anteilen unter Kühlung zugefügt. Nach dem Abfiltrieren des Jodkaliums wurde die Aetherlösung in gleicher Weise wie oben behandelt. Als Rückstand hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein kristallinisch erstarrendes Oel. Auf Thonteller gestrichen und aus

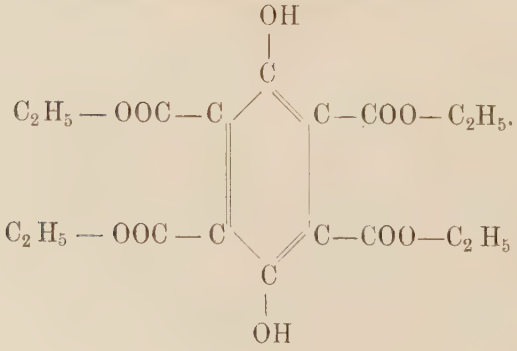
Alkohol umkristallisiert, wurde derselbe blau fluoreszierende citronengelbe Körper von Schmp. 133—133,5°, jedoch in geringerer Ausbeute, erhalten.

Einwirkung von Jod auf Monokaliumacetondicarbonsäureester.

50 gr (1 Mol.) reiner Acetondicarbonsäureester wurden mit einer alkoholischen Lösung von 13,7 gr (1 Mol.) Kaliumhydroxyd versetzt, das abgeschiedene Salz mit Aether-Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

9,7 gr (1 Mol.) des feingeriebenen Salzes wurden in etwa 100 ccm absolutem Aether verteilt und 4,8 gr Jod (1 Mol.), in absolutem Aether gelöst, wie oben zugefügt. Die gewaschene, von Jod befreite und getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Entfernen des Aethers ein braunrotes Oel, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz zeigte den Schmp. 132—133°. Demnach war bei jeder der drei Darstellungsmethoden derselbe Körper gebildet worden. Die empfehlenswerteste ist die erste.

Hydrochinontetracarbonsäureester.



Das erhaltene Kondensationsprodukt stellt rhombische Tafeln oder aus Alkohol kristallisiert Nadeln vom Schmp. 133—133,5° dar. Die Kristalle sind hell citronengelb, glänzend und irisieren blau, ebenso die alkoholische, mehr noch die ätherische Lösung. Der Körper ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aceton. Ligroin löst ihn in der Wärme. Er ist ferner löslich in heissem Eisessig und fällt beim Verdünnen mit Wasser aus der Lösung aus; ebenso verhält er sich gegen konzentrierte Schwefelsäure. Soda- und Natronlauge lösen mit gelber Farbe, durch Essigsäure wird der Körper wieder gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blaugrün.

I. 0,1600 gr Substanz lieferten 0,3168 gr CO_2 und 0,0803 gr H_2O.
II. 0,2042 gr Substanz lieferten 0,4042 gr CO_2 und 0,1027 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_{10}$:	Gefunden:	
	I.	II.
54,27 %	54,0 %	54,0 % C
5,53 %	5,57 %	5,58 % H.

Das Molekulargewicht wurde nach Beckmann in erstarrendem Benzol bestimmt.

Angewandte Substanz:	Erniedrigung:
0,4423 gr	0,300°
0,6421 gr	0,435°.
Molek. gew. gef.:	Molek. gew. ber.:
368,6	398.
369	

Auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften steht ihre Identität mit *Hydrochinontetracarbon-*

säureester ausser Zweifel. Demnach hat bei der Reaktion das Jod nicht allein kondensierend zu einem Hexamethylenring, sondern auch durch vollständige Oxydation der Wasserstoffatome des Ringes zu einem Benzolderivat geführt.

Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure (1,4) wurden chinongelbe Nadeln erhalten, die beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser ausfielen. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert zeigte dieser Körper den Schmp. 149—150°, ist also identisch mit dem schon von Nef beobachteten *Chinontetracarbonsäureester*. Er wird durch Zinkstaub und Eisessig wieder in die ursprüngliche Substanz von Schmp. 133—133,5° übergeführt.

Reduktion führt den Hydrochinontetracorbonsäureester in *p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester* über. Dieselbe geschieht nach Nef durch Reduktion der alkoholischen Lösung mittelst Zinkstaub und Salzsäure und Eingiessen des farblosen Produkts in Wasser. Der Ester wurde so in farblosen Nadeln erhalten, die, bei 110° von Kristallwasser befreit, den gewünschten Schmp. 142° zeigten.

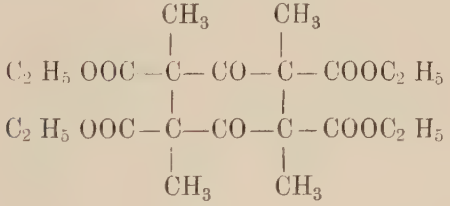
Beim Erwärmen des Hydrochinontetracarbonsäureesters mit Kalilauge wird er zu *Hydrochinontetracarbonsäure* verseift. Die mit Essigsäure neutralisierte Lösung des Kalisalzes wird mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die durch Eindampfen erhaltene noch unreine Säure wird zur Reinigung aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert. Schwach gelbe Prismen, die gegen 150° ihr Kristallwasser unter Zersetzung verlieren.

Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung versetzt giebt sie eine charakteristische, sehr beständige, rein blaue Färbung.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin wurde das von Nef beschriebene Pyrazolonderivat als rötlichgelbes Pulver erhalten. Dasselbe löst sich in Alkalien mit purpurroter Farbe und wird durch Säuren gelb gefällt.

Einwirkung von Jod auf alkylierte Acetondicarbonsäureester.

Nachdem das aus Dinatriumacetondicarbonsäureester und Jod entstehende Hexamethylenderivat unter den Bedingungen des Versuchs gleich weiter oxydiert wird, so wurde versucht, mittelst des *Dimethylacetondicarbonsäureesters* zu dem *Tetramethyl-p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester* von der Formel



zu gelangen, welcher, da sämmtliche Wasserstoffatome des Ringes substituiert sind, gegen die oxydative Wirkung des Jods beständig sein musste. Das erstrebte Ziel wurde jedoch nicht erreicht: es gelang nicht ein Hexamethylenderivat obiger Zusammensetzung zu erhalten.

Nach der Vorschrift von H. v. Pechmann[1]) wurden aus 100 gr reinem fractioniertem Acetondicarbonsäureester der $\alpha\alpha^1$ *Dimethylacetondicarbonsäureester* dargestellt und durch Fraktionieren des Rohprodukts unter

[1]) Annalen der Chem. 261, 182.

130 mm Druck bei 199—200° der reine Ester erhalten. Zur Darstellung der Natriumverbindung wurden in 70 gr des Esters (1 Mol.), der mit ca. 500 ccm absolutem Aether verdünnt worden, 7 gr Natriumdraht (1 Mol.) eingetragen. Das Metall löst sich nur schwer und bedarf es längeren Erwärmens bis zur völligen Lösung. Das erhaltene Produkt wurde unter guter Kühlung mit einer absolut-ätherischen Lösung von 38,5 gr Jod (1 Mol.) allmählich versetzt, vom Jodnatrium abfiltriert, die ätherische Lösung mit Natriumthiosulfatlösung, dann mit Wasser gewaschen. Da sie auch dann noch jodhaltig war, wurde sie nach dem Trocknen mit feinverteiltem Silber zwei Tage geschüttelt, dann filtriert. Das vom Aether befreite Filtrat hinterliess ein gelbrotes Oel, das unter 60 mm Druck eine zwischen 170—205° übergehende, dicke, noch etwas jodhaltige Flüssigkeit ergab. Dieselbe war nicht zur Kristallisation zu bringen, liess sich weder durch Säure noch Alkali verseifen, gab auch mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin keine Ketonreaktionen, sodass auf weitere Untersuchungen nach dieser Richtung verzichtet wurde.

II.

Orcintricarbonsäureester.

Bei der Rektifikation des *rohen*, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von trockner Acetondicarbonsäure mit Chlorwasserstoffgas dargestellten *Acetondicarbonsäureesters*, wurde die Beobachtung gemacht, dass im

Kolben ein hochsiedender Rückstand blieb, der beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Beim Auskochen mit Ligroin wurde aus diesem Rückstand ein weisser Körper vom Schmp. 98° isoliert, der, wie die Untersuchung ergab, mit dem von H. Cornelius und H. v. Pechmann [1]) aus Acetondicarbonsäureester mittelst Natrium erhaltenen *Dioxyphenylessigdicarbonsäureester* oder *Orcintricarbonsäureester* identisch ist. Derselbe Körper wurde auch durch längeres Stehenlassen von *reinem* Acetondicarbonsäureester in alkoholischer Lösung, die mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt worden, in befriedigender Ausbeute erhalten.

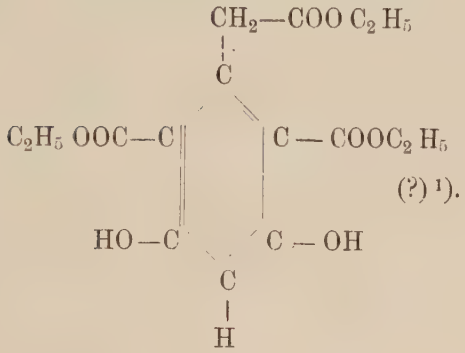
Zur Darstellung wurden 50 gr reiner fraktionierter Acetondicarbonsäureester in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich und färbt sich gelb; man trägt Sorge, dass die Erwärmung nicht über etwa 50° hinausgeht, da sonst Zersetzung eintreten kann. Nach völliger Sättigung mit Salzsäure lässt man am besten 2—3 Wochen gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, giesst dann in eine angemessene Menge Eiswasser, dem man etwas Kochsalz zugefügt, trennt das abgeschiedene Oel in Scheidetrichter ab und schüttelt die wässrige Lösung etwa sechsmal mit Aether aus. Die mit dem abgetrennten Oel vereinigten Aetherauszüge werden mit Wasser, dann vorsichtig mit Sodalösung gewaschen, bis die Säure völlig entfernt ist, mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert, nochmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Oel wurde im Wasserbad mittelst Durchleitens getrockneter Luft von Alkohol befreit und im Vakuum fraktioniert. Nachdem bei

[1]) Berichte 19, 1448.

50 mm Druck etwa zwei Drittteile unveränderter Acetondicarbonsäureester bis 175° übergegangen sind, lässt man im Vakuum bis auf etwa 70° erkalten und giesst den rötlichgelb gefärbten, schwach fluoreszierenden Rückstand aus. Er erstarrt zu einem Kristallbrei, der vom Flüssiggebliebenen durch Absaugen getrennt wird. Die abgesaugte dickflüssige Mutterlauge liefert durch Fraktionieren neue Mengen festen Rückstandes. Durch mehrwöchentliches Stehenlassen wurden so aus 50 gr reinem Acetondicarbonsäureester 30 gr Rückstand, daraus 17 gr festes Produkt (34 % des Ausgangsmaterials) erhalten.

Auf bequeme Weise und mit gleich guter Ausbeute erhält man dasselbe Produkt durch längeres Stehenlassen der beim Verestern roher Acetondicarbonsäure erhaltenen salzsäuregesättigten und alkoholhaltigen rohen Acetondicarbonsäureesters. Die Ausbeute betrug nach fünftägigem Stehen 27 % vom rohen Ester an festem Produkt. Der abdestillierte unveränderte Acetondicarbonsäureester kann durch Lösen in Alkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff und Stehenlassen wieder etwa 30 % festes Produkt liefern, sodass durch wiederholte Behandlung die Ausbeute zu einer quantitativen gemacht werden kann.

Orcintricarbonsäureester.



Das rohe Produkt, aus mehr oder minder gefärbten, konzentrisch gruppierten Nadelaggregaten bestehend, wird auf Tonteller gestrichen, dann aus verdünntem Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, umkristallisiert [2]). Es stellt dann blendend weisse Nadeln von Schmp. 98 ° dar. Sie sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol in der Wärme, löslich in Aether, in siedendem Ligroin, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aceton. Der Körper löst sich ferner in Sodalösung, Natronlauge und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säure unverändert wieder ausgefällt. Die eisessigsaure und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure lassen den Körper beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen.

Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine kirschrote Färbung hervor.

---

[1]) Ueber die Berechtigung dieser und der folgenden Formeln siehe Einleitung.

[2]) Stärker braun gefärbtes Rohprodukt wird am besten durch siedendes Ligroin gereinigt, das die färbenden Verunreinigungen als braune Schmiere zurücklässt.

Phenylhydrazin wirkt weder als freie Base noch in essigsaurer Lösung auf die Substanz ein.

Bei mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt der Substanz konstant bei 98°.

I. 0,1398 gr Substanz gaben 0,2906 gr CO_2 und 0,0741 gr H_2O.

II. 0,1864 gr Substanz gaben 0,3845 gr CO_2 und 0,0970 gr H_2O.

III. 0,1773 gr Substanz gaben 0,3678 gr CO_2 und 0,0978 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_8$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
56,47	56,69	56,26	56,57 % C
5,88	5,89	5,80	6,12 % H.

Die Molekulargrösse wurde nach Beckmann in erstarrendem Benzol bestimmt.

Angewandte Substanz:	Erniedrigung:
0,2049 gr	0,18°
0,4774 gr	0,41°
0,7375 gr	0,61°

Mol. gew. gef.:	Mol. gew. ber.:
285	
291	340
304	

Obwohl aus der Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit den Angaben von Cornelius und v. Pechmann[1]) unzweifelhaft hervorgeht, dass der

[1]) Berichte 19, 1448.

beschriebene Körper identisch ist mit dem von Jenen aus Acetondicarbonsäureester und Natrium erhaltenen Produkt, so wurde zum unmittelbaren Vergleiche beider nach der Vorschrift genannter Autoren Dioxyphenylessigdicarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester durch Eintragen von Natrium und Erhitzen auf 145° dargestellt [1]).

[1]) Um allenfalls eine reichlichere Ausbeute an Kondensationsprodukt zu erzielen, wurde einmal bei der Darstellung des Dioxyphenylessigdicarbonsäureesters die von Cornelius und v. Pechmann gegebene Vorschrift in der Weise abgeändert, dass 50 gr Acetondicarbonsäureester mit 10 gr absolutem Alkohol verdünnt, und in das Gemisch 7,9 gr Natrium eingetragen wurden. Nach dem Erkalten der im Oelbad auf 120° gehaltenen Masse wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es wurden so etwa 5 gr eines stark gefärbten, etwas schmierigen Niederschlages erhalten, der aus Eisessig in rötlich grauen Blättchen und kryptokristallinischen Warzen kristallisierte. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig, dann aus Methylalkohol, gereinigt, zeigte der Körper den Schmp. 184° und giebt in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid eine tiefpurpurviolette Färbung. Erscheint mit dem von Jerdan*) aus Aceton dicarbonsäureester (2 Mol.) in Benzollösung mittelst Natrium (3 Atome) erhaltenen, als Phloroglucinderivat betrachteten Lakton identisch zu sein, wofür Jerdan den Schmp. 188° angiebt. Mit Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gibt es das von Jerdan beobachtete Phenylhydrazon vom Schmp. 238° (Jerdan, Schmp. 243°). Er löst sich in Barytwasser und giebt beim längeren Kochen als Niederschlag neben Baryumkarbonat malonsauren Baryt. Dem Filtrat, das durch Kohlensäure von Baryt befreit und mit Essigsäure schwach angesäuert worden, entzieht Aether eine kristallinische Substanz, die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Blaufärbung des Phloroglucins zeigte.

*) Chem. Centralblatt 1897, II. 741. Journ. Chem. Soc. London, 71, 1106.

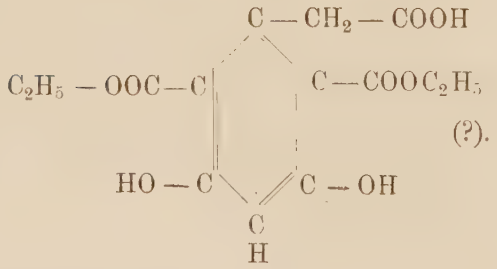
Sowohl die äusseren Eigenschaften als auch die Reaktionen und die unten zu besprechenden Derivate stimmten bei beiden Körpern durchaus überein. Ein Gemenge gleicher Teile beider Substanzen zeigte den Schmp. 98°.

Nach meinen Erfahrungen ist die von mir gefundene Methode der alten Darstellungsweise vorzuziehen.

Verseifungsprodukte des Orcintricarbonsäureesters.

Beim Verseifen des Orcintricarbonsäureesters werden zunächst die Aethylgruppen abgespalten, bei stärkerer Einwirkung des Alkalis auch die am Kern befindlichen Karboxyle, und man gelangt schliesslich zur Dioxyphenylessigsäure.

Dioxyphenylessigdicarbonestersäure.



Lässt man auf Orcintricarbonsäureester Natronlauge in der Kälte einwirken, so wird die Karbaethoxylgruppe

Demnach scheint beim Erhitzen des Acetondicarbonsäureester mit Natrium in alkoholischer Lösung gleichfalls die von Jerdan in Benzollösung beobachtete Kondensation zu einem Phloroglucinderivate einzutreten.

der längeren Seitenkette [1]) verseift und man erhält die *Dioxyphenylessigdicarbonestersäure.*

10 gr Orcintricarbonsäureester wurden mit 50 ccm Wasser angeschüttelt, bis zur Lösung Natronlauge zugesetzt, dann noch einen Ueberschuss an Alkali, zusammen 25 ccm Natronlauge (30 % ig.). Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und getrocknet 8,5 gr betrug.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol krystallisierte er in derben Rhomboedern vom Schmp. 183—184°. Der Körper löst sich ziemlich in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Aether, Ligroin, Benzol. In Eisessig ist er beim Kochen löslich und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Sodalösung, Natronlauge und Ammoniak nehmen ihn in der Kälte schon auf, Säurezusatz scheidet ihn aus diesen Lösungen unverändert wieder ab.

Mit Natronlauge und Chloroform erwärmt, gibt die Säure die charakteristische Homofluoresceïnreaktion. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt.

I. 0,3114 gr Substanz gaben 0,6150 gr CO_2 und 0,1458 gr H_2O.

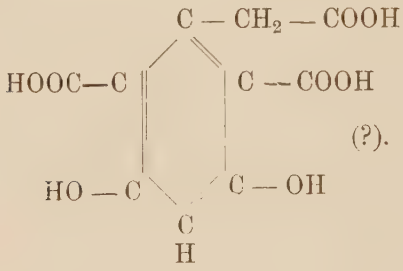
II. 0,3213 gr Substanz gaben 0,6331 gr CO_2 und 0,1450 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_8$:	Gefunden:		
	I.	II.	
53,84	53,86	53,74	% C
5,12	5,20	5,01	% H.

[1]) Siehe theoret. Teil.

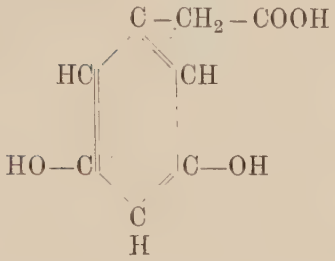
Dieselbe Substanz vom Schmp. 183—184° wurde durch kaltes Verseifen des nach der Vorschrift von Cornelius und v. Pechmann dargestellten Dioxyphenylessigdicarbonsäureesters erhalten.

Dioxyphenylessigdicarbonsäure oder Orcintricarbonsäure.



Versetzt man Orcintricarbonsäureester mit gleichen Mengen Natronlauge wie bei der Darstellung der Estersäure, erwärmt jedoch etwa 15 Minuten im Wasserbad und fällt nach mehrstündigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine bei 185—186° schmelzende Säure in verfilzten Nadeln, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute, während die Hauptmenge des Orcintricarbonsäureesters weiter in Dioxyphenylessigsäure übergeht. Die Substanz dürfte durch Verseifung der am Kern befindlichen Karbaethoxylgruppen entstanden sein und die *Dioxyphenylessigdicarbonsäure* repräsentieren. Eine genaue Untersuchung war leider nicht möglich. — Kocht man dagegen etwa eine Stunde lang, so erhält man durch verdünnte Schwefelsäure keine Fällung mehr und der sauren Flüssigkeit lässt sich durch Ausschütteln mit Aether

Dioxyphenylessigsäure



entziehen. Dieselbe Säure lässt sich auch, wenn auch weniger bequem, durch Schmelzen des Orcintricarbonsäureesters oder der Dioxyphenylessigdicarbonestersäure mit der fünffachen Menge Kali im Silbertiegel, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern erhalten. Sie wurde erstmals von H. Cornelius und H. v. Pechmann [1]) erhalten.

Beim Verdunsten der Aetherauszüge hinterbleibt ein rötlich gefärbter Syrup, der beim Stehen kristallinisch erstarrt. Er enthält die unreine Dioxyphenylessigsäure. Zur Gewinnung der reinen Säure löst man den Syrup in Wasser und trägt Bleikarbonat ein. Beim Erwärmen im Wasserbad tritt unter Entweichen von Kohlensäure Lösung ein. Man filtrirt heiss vom überschüssigen Bleikarbonat und kocht den Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus. Man erhält so etwas gefärbte Nadeln des *Bleisalzes* der *Dioxyphenylessigsäure*, das durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser rein weiss erhalten wird.

Zur Gewinnung der Säure wird das fein zerriebene Bleisalz mit etwas Wasser angerührt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat

[1]) Berichte 19, 1449.

vom Schwefelblei hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten an der Luft einen farblosen Syrup, der in langen glänzenden Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 54° kristallisiert. Wird diese Säure bei 54° geschmolzen und nach dem Erstarren nochmals der Schmelzpunkt bestimmt, so liegt er jetzt bei 74—75°. Verdampft man dagegen die wässrige Lösung der Säure im Wasserbad nahezu zur Trockne, so erhält man gleichfalls Nadeln, jedoch vom Schmp. 127—128°. Diese geben, in wenig Wasser gelöst, nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels, an der Luft wieder die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 54°. Demnach scheint die kristallwasserhaltige Säure vom Schmp. 54° beim Schmelzen schon etwas Wasser zu verlieren und in die kristallwasserärmere Modifikation vom Schmp. 74—75° überzugehen, während beim Eindampfen im Wasserbad anscheinend die kristallwasserfreie Säure erhalten wird.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform. Sie zeigt stark saure Reaktion. Uebersättigt man mit Alkali, so nimmt sie beim Stehen an der Luft dieselbe rötliche Färbung an wie Orcin. Eisenchlorid färbt die Lösung schmutzig violett. Mit Chloroform und Natronlauge erwärmt entsteht eine rote Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz, die beim Eingiessen in viel Wasser prächtig hervortritt (Homofluoresceïnreaktion). Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gelindem Erwärmen, Fehlingsche Lösung beim Kochen reduziert.

Wegen der Schwierigkeit, die wasserhaltige oder die wasserfreie Säure in analysenreinem Zustande zu erhalten, wurde das *Bleisalz* analysiert, das 2 Mol. Kristallwasser enthält und dieselben auch beim Trocknen im Exsikkator nicht abgibt.

I. 0,2268 gr reines Bleisalz gaben 0,2770 gr CO_2 und 0,0664 gr H_2O.

II. 0,1990 gr reines Bleisalz verloren bei 110° getr. 0,0123 gr H_2O.

III. 0,2786 gr reines Bleisalz gaben 0,1462 gr $PbSO_4$.

Ber. f. $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$:

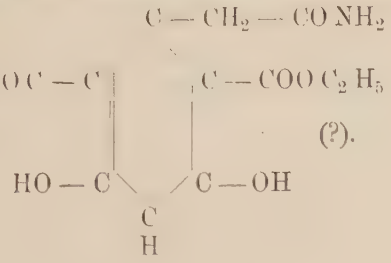
	I.	II.	III.
33, 3 % C	33,34 %	—	— C
3,12 % H	3,25 %	—	— H
6,24 % H_2O	—	6,18 %	H_2O
35,84 % Pb.	—	—	35,79 % Pb.

Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Orcintricarbonsäureester.

Lässt man *Ammoniak* auf Orcintricarbonsäureester einwirken, so löst er sich zunächst auf, die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkel und nach 24—48 Stunden erhält man durch Fällen mit verdünnter Säure einen in Alkohol schwerlöslichen weissen Niederschlag, der daraus in atlasglänzenden, feinen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 186° kristallisiert.

Die Verbindung ist das

Monamid des Orcintricarbonsäureesters.



(?).

Zur Darstellung derselben werden 10 gr Orcintricarbonsäureester in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und 25 ccm kalt gesättigtes wässriges Ammoniak zugefügt. Man lässt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 48 Stunden stehen. Sollte zu Anfang etwas kristallisierte Substanz ausfallen, so genügt öfteres Umschütteln zur Wiederauflösung. Man verdünnt sodann mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser und übersättigt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Es fällt ein weisses oder schwachgefärbtes Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen 7,1 gr wog. In siedendem Alkohol von 96 % löst es sich etwa 1 : 150 und kristallisiert daraus in schneeweissen, langen glänzenden, verfilzten Nadeln von kleinem spez. Gewicht und dem Schmp. 186°.

Es ist in Wasser fast unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, sehr schwerlöslich in siedendem Alkohol und in Aether, unlöslich in Ligroin, schwerlöslich in heissem Benzol. Von Chloroform und Aceton wird es beim Kochen leicht gelöst.

Eisessig löst das Amid leicht, Wasserzusatz fällt es aus der Lösung aus. Es ist ferner löslich in kalter Sodalösung, sowie in Natronlauge und Ammoniak; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen wieder gefällt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Phenylhydrazin wirkt weder als freie Base noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung auf den Körper ein.

I. 0,1148 gr Substanz gaben 0,2259 gr CO_2 und 0,0579 gr H_2O.

II. 0,2205 gr Substanz gaben 0,4364 gr CO_2 und 0,1109 gr H_2O.

III. 0,2268 gr Substanz gaben bei 19° und 744 mm Druck 9,6 ccm N.

IV. 0,1875 gr Substanz gaben bei 21° und 740 mm Druck 8 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_7N$:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
54,0 %	53,7	53,97 %	—	—	C
5,5 %	5,6	5,8 %	—	—	H
4,5 %	—	—	4,76 %	4,72 %	N.

Derselbe Körper vom Schmp. 186° wurde durch Ammoniak aus dem nach Cornelius und v. Pechmann dargestellten Dioxyphenylessigdicarbonsäureester erhalten.

Natriumverbindung. 5 gr Amid des Orcintricarbonsäureesters wurden mit etwa 20 ccm Methylalkohol angerieben, dazu rasch eine Lösung von Natriummethylat, aus 0,4 gr Natrium und 20 ccm Methylalkohol hergestellt, zugefügt. Das Amid löst sich und es scheidet sich fast augenblicklich die *Mononatriumverbindung des Orcintricarbonsäureesteramids* ab. Sie wird mit Alkohol gewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und kristallisiert daraus in stumpfen Prismen. Sie sind leicht löslich in Wasser, die Lösung dissoziiert rasch, ferner schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Eisenchloridfärbt die Lösung kirschrot. Dass thatsächlich die Natriumverbindung des Amids und nicht etwa durch Verseifung die unten zu besprechende Amidsäure gebildet wurde, habe ich durch Zersetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure festgestellt. Der gefällte Körper zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 186°. Dieselbe Verbindung erhält man mit überschüssigem Alkali.

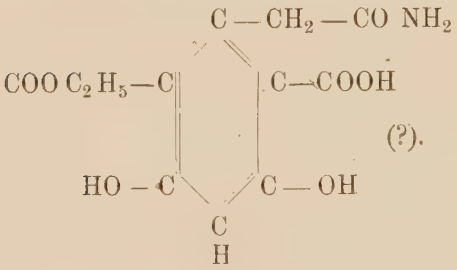
0,5849 gr Natriumverbindung gaben 0,1177 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{16}NaNO_7$: 6,9 % Gefunden: 6,60 % Na.

Aus dem Amid erhält man beim Verseifen mit Alkali in der Kälte die Amidsäure, während bei Einwirkung heisser Alkalien die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten wird.

Zur Darstellung der

Dioxyphenylacetamiddicarbonestersäure



wurden 4 gr reines Amid mit etwas Wasser und 10 ccm Natronlauge (30 %) einen Tag stehen lassen. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es wurden 2,7 gr eines weissen Niederschlags erhalten, der nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkristallisiert in stumpfen Prismen vom Schmp. 221—222° erhalten wurde. Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser, auch in der Siedehitze, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Eisessig löst ihn leicht, die Lösung wird durch Wasser gefällt. In Sodalösung ist er in der Kälte leicht löslich, ebenso in Alkalilaugen und Ammoniak.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung kirschrot.

I. 0,3204 gr Substanz gaben 0,5924 gr CO_2 und 0,1273 gr H_2O.

II. 0,1375 gr Substanz gaben 0,2555 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O.

III. 0,1900 gr Substanz gaben bei 16° und 727 mm 8,8 ccm N.

IV. 0,2027 gr Substanz gaben bei 17° und 726 mm 9,6 ccm N.

Berechnet f. $C_{12}H_{13}O_7N$:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
50,88 %	50, 5 %	50, 7 %	—	—	C
4,59 %	4,42 %	4,44 %	—	—	H
5, 0 %	—	—	5,16 %	5,2 %	N.

Silbersalz. 1 gr der Amidsäure wurde in möglichst wenig Natronlauge gelöst, mit sehr verdünnter Salpetersäure bis zur beginnenden Trübung sehr genau neutralisiert und das klare Filtrat mit Silberlösung ausgefällt. Das Produkt wurde zweimal aus siedendem Wasser umkristallisiert und bildet so farblose, mikroskopisch kleine, gut ausgebildete rhombische Tafeln.

I. 0,1872 gr reines Silbersalz gaben 0,0528 gr Silber

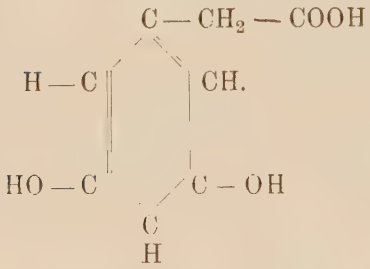
II. 0,0993 gr „ „ „ 0,0267 gr „

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_7NAg$:	Gefunden:	
	I.	II.
27,7 %	28,2 %	27,3 % Ag.

Während beim Verseifen des Amids des Orcintricarbonsäureesters in der Kälte die Säureamidgruppe intakt bleibt, wird bei energischerer Einwirkung des Alkalis Ammoniak abgespalten und es tritt gleichzeitig

eine vollständige Abtrennung der am Kern befindlichen Karbaethoxylgruppen ein. Dieselbe Reaktion findet bei Verwendung 60 %iger Schwefelsäure statt. Man erhält als Endprodukt

Dioxyphenylessigsäure.



3 gr reines Amid des Orcintricarbonsäureesters vom Schmp. 186° wurden in 15 ccm 50 %iger Kalilauge gelöst und erwärmt. Es tritt zunächst Geruch nach Ammoniak auf. Die Base wurde durch Einleiten in verdünnte Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid nachgewiesen. Bei stärkerem Erwärmen tritt Abspaltung von Alkohol ein. Nach zweistündigem Kochen war der Geruch nach Ammoniak und Alkohol verschwunden; es wurde etwas mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether erschöpft. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestillieren des Aethers 2,1 gr rötlich gefärbten Sirup, der beim Stehen kristallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde die wässrige Lösung mit Bleikarbonat gekocht und das aus dem heissen Filtrat auskristallisierte *Bleisalz* durch umkristallisieren aus siedendem Wasser gereinigt. Das zerriebene Bleisalz gab, mit Wasser angeschüttelt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, nach dem Verdunsten schöne Tafeln und

Nadeln vom Schmp. 74—75° [1]). Mit Natronlauge und Chloroform gekocht trat die Homofluoresceïnreaktion deutlich auf.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und erteilt ihm stark saure Reaktion, ferner löslich in Alkohol und Aether, nicht in Chloroform. Eisenchlorid färbt die Lösung schmutzig violett.

Zur Analyse wurde das reine *Bleisalz* verwendet.

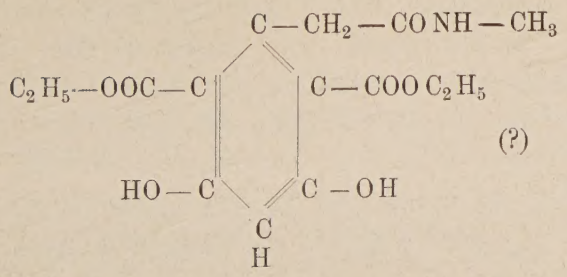
I. 0,2496 gr Bleisalz gaben 0,3029 gr CO_2 und 0,0715 gr H_2O.

II. 0,2054 gr Bleisalz verloren bei 110° getrocknet 0,0128 gr H_2O.

III. 0,2563 gr Bleisalz gaben 0,1344 gr $PbSO_4$.

Ber. f. $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
33, 3 %	33,10 % C	—	—
3,12 %	3,17 % H	—	—
6,24 %	—	6,23 % H_2O	—
35,84 %	—	—	35,77 % Pb.

Dioxyphenylmethylacetamiddicarbonsäureester.



(?)

[1]) Ueber den Schmp. der Säure, cf. Seite 38.

15 gr Orcintricarbonsäureester wurden in 15 ccm Methylaminlösung (33 %) gelöst, 20 ccm absol. Alkohol zugefügt und das Ganze bei Zimmertemperatur stehen lassen. Nach zwei Tagen wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es wurden nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlags 14 gr Rohprodukt erhalten. Aus siedendem Alkohol umkristallisiert sintert die Substanz bei 120—130° und schmilzt erst vollständig bei 175°. Auch durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol war kein genauerer Schmelzpunkt festzustellen. Der Körper ist in heissem Wasser schwerlöslich, ebenso in Aether. Alkohol löst ihn in der Siedehitze leicht und lässt beim Abkühlen stumpfe Prismen auskristallisieren. In Ligroin und Benzol ist der Körper schwer löslich, leicht in Eisessig. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung kirschrot.

I. 0,1370 gr Substanz gaben 0,2786 gr CO_2 und 0,0677 gr H_2O.

II. 0,1685 gr Substanz gaben 0,3429 gr CO_2 und 0,0780 gr H_2O.

III. 0,2091 gr Substanz gaben bei 18° und 734 mm 10,4 ccm N.

IV. 0,2228 gr Substanz gaben bei 16° und 733 mm 10,8 ccm N.

Ber. f. $C_{15}H_{19}O_7N$:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
55,40 %	55,46 %	55,5 %	—	—	C
5,8 %	5,5 %	5,3 %[1])	—	—	H
4,3 %	—	—	5,54 %	5,44 %	N.

Der unscharfe Schmelzpunkt, sowie die etwas zu hohe Zahl für Kohlenstoff und Stickstoff in der Analyse

[1]) Etwas Wasser ging bei dieser Analyse verloren.

lassen darauf schliessen, dass das vorliegende Produkt durch geringe Mengen eines mehrfachen Methylamids verunreinigt war.

Durch Verseifen mit kalten Alkalien erhält man daraus die entsprechende *Säure.* Sie besitzt den Schmp. 199° (unter Zersetzung). In Wasser, auch in der Hitze ist sie fast unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform. Da sie zweifelsohne das Analogon der mittelst Ammoniak erhaltenen Amidestersäure darstellt, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Verseift man den Dioxyphenylmethylacetamiddicarbonsäureester mit starker Kalilauge in der Siedehitze, so erhält man in analoger Weise wie bei dem Amid *Dioxyphenylessigsäure.*

Einwirkung von Dimethylamin auf Orcintricarbonsäureester.

4 gr reiner Orcintricarbonsäureester wurden mit 5 ccm Dimethylaminlösung (33 %) und 10 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Nach zehntägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es wurde unveränderter Orcintricarbonsäureester als anfangs öliges, kristallinisch erstarrendes Produkt erhalten, das nach dem Umkristallisieren den Schmp. 96—97° zeigte. Demnach hatte die sekundäre Base nicht auf den Ester einzuwirken vermocht. Eine ähnliche Beobachtung über die Indifferenz des Dimethylamins gegen Ester machte Franchimont[1]) bei der Behandlung von Essigester mit Dimethylamin, welche ebenfalls ohne Wirkung auf einander sind.

[1]) Rec. 2, 332 (1883).

Einwirkung von Anilin auf Orcintricarbonsäureester.

Nachdem Ammoniak und Methylamin auf Orcintricarbonsäureester unter Amidbildung eingewirkt hatten, war anzunehmen, dass auch Anilin unter Bildung eines Alphylamids auf den Ester einwirken würde. Doch verliefen die nach dieser Richtung unternommenen Versuche resultatlos. Das Anilin wurde sowohl in alkoholischer wie ätherischer Lösung mit dem Ester zusammengebracht, als auch längere Zeit damit erhitzt; es wurde aber in allen Fällen Orcintricarbonsäureester vom Schmp. 96—97° zurückerhalten.